MLCC 三层镀中甲基磺酸镀锡体系工艺条件对锡镀层性能影响的研究

娄红涛，冯 辉，李基森，杨卫花，陈 玫
(广东风华高新科技股份有限公司，广东 肇庆 526020)

摘 要：研究了片式多层陶瓷电容器（MLCC） 三层镀中甲基磺酸镀纯锡体系pH值、温度、电流密度等工艺条件及杂质金属离子对镀液稳定性、镀层结构和性能等方面的影响。从电流效率、沉积速度及锡镀层表面的扫描电镜等方面，对比了不同pH值、温度、电流密度以及锡镀液中掺杂Cu^{2+}、Ni^{2+}后对锡镀层结构和性能的影响。研究结果给出了电镀工艺中最佳的pH值为 3.5±0.2、温度为(23±2) ℃、电流密度可以有较宽的范围，当镀液中掺有镍、铜等杂离子会对镀层产生负面影响，在给出的工艺参数下电镀，可以确保镀出最佳的纯锡镀层。

关键词：甲基磺酸；镀锡体系；工艺条件；镀层性能
中图分类号：TG174.441 文献标识码：A 文章编号：1007–9289(2005)06–0035–06

Study on Effect of Processing Conditions on Tin Coating Performance in MLCC Three-Layer Plating

LOU Hong-tao, FENG Hui, LI Ji-sen, YANG Wei-hua, CHEN Mei
(Guangdong FengHua Advanced Technology Holding CO.,LTD, Zhaoqing 526020)

Abstract: In this paper, the effect of processing conditions, such as pH value, temperature, current density and impure metal ions, on electroplating solution stability and tin coating structure and performance in MLCC(Multilayer Ceramic Capacitor) three-layer plating was studied.,. By means of current efficiency, deposition rate and SEM analyses , the effect of different pH value, temperature, current density and Cu^{2+} and Ni^{2+} on tin coating structure and performance were also examined. The optimum pH value 3.5±0.2, temperature (23±2) ℃ and wider current density range in plating technology were obtained, the harmful influence of Cu^{2+} and Ni^{2+} on coating performance was determined . The optimal pure tin coating can be prepared using the given processing parameters.

Key words: methanesulfonic acid; tin-plating system; process conditions; coating capability

0 引 言

目前，在电镀锡体系中，主要有硫酸盐镀锡、氟硼酸盐镀锡、氨基磺酸镀锡、锡酸盐镀锡[1]，另外还有酚磺酸镀锡、柠檬酸盐镀锡等。在这些体系中，有的因含有氟、酚等有毒物资，对环境污染严重，三废处理困难[2]；有的因成份较复杂，生产难以控制[2]；有的镀层已不能满足现代电子电镀工业发展的需要。近年来，文献报导了甲基磺酸镀锡体系，该体系具有环境友好、镀液稳定和镀层质量高的特点[3]。其实早在上世纪 80 年代，作者在从事电刷镀溶液的研究时，就发现了甲基磺酸盐作为主盐在高堆积碱铜和低氢脆镉的电刷镀液组成中效果很好[4]。但是，由于当时国内不生产甲基磺酸，作者仅在试验室内小批量合成了供试验用的甲基磺酸[5]，并且开始了甲基磺酸盐体系电镀液的研究[6]。后来，作者又研究了将甲基磺酸盐电镀体系用于片式电子元器件的电镀中，发现采用甲基磺酸锡体系镀哑光锡，可以获得可焊性好、环保性好、能满足片式电子元器件批量生产质量要求的纯锡镀层[7~9]。

作者在甲基磺酸镀锡体系用于片式多层陶瓷

收稿日期：2005–11–09； 修回日期：2005–11–21
作者简介：娄红涛(1976–)，男(汉)，河南通许人，助工，理学士。

电容器(Multilayer Ceramic Capacitors 简称 MLCC)的几年生产实践过程中，发现甲基磺酸镀锡工艺条件的变化对镀层性能和电镀效果的影响很大，它影响锡镀层结晶颗粒的大小，从而影响元器件端头的焊接性能和其它性能。为此，文中就电镀过程中主要工艺参数(pH 值、温度、电流密度)对镀层质量的影响进行了深入的研究。

1 试 验

1.1 试 剂

使用的电镀材料由羚光电子化学品材料科技有限公司生产提供，包括开缸剂、锡浓缩液、添加剂I、添加剂II和甲基磺酸等。配制镀液各成份浓度为Sn^{2+}18 g/l，开缸剂 400 ml/l，添加剂I100 ml/l，添加剂II8 ml/l。

1.2 仪 器

Mettler Toledo公司生产的AB104－N型电子天平、中国科学院科学仪器厂生产的KYKY－3800 型扫描电子显微镜、广州二轻研究所生产的JZ－T型赫尔槽试验仪、美国Thermo Orion 公司生产的420A^{+}型pH计。

1.3 试验方法

在 250 ml的标准赫尔槽中试验，以 99.99 %的锡板为阳极，以 10 cm×6.5 cm×0.05 cm的黄铜片为阴极，黄铜片用 600#砂纸打磨，用赫尔槽试验比较不同的pH值、温度、电流密度及掺有金属杂质离子时的镀锡效果。掺杂金属离子Cu^{2+}、Ni^{2+}由镍粉、铜粉与甲基磺酸反应制得。试验过程中，利用重量法计算电流效率和沉积速度，并取阴极铜片近阳极区中间部位用扫描电子显微镜观察镀层的表面结晶状况。

2 结果和讨论

2.1 pH 对镀层性能及电镀液的影响

其它条件相同，仅改变镀液pH值，分别在pH值为 2.5、3.0、3.5、4.0、4.5 的条件下，以 0.4 A(电流密度为 0.04~1.50 A/dm^2)的电流在赫尔槽中电镀处理 5 min，观察镀层外观情况，并取阴极铜片近阳极区中间部位拍摄扫描电镜图片。

2.1.1 不同 pH 值下锡镀层外观情况

随着 pH 值的增大，相同电流下的电压升高，电流效率和沉积速度逐渐降低；当 pH 值低于 3.2 时，在镀层远阳极区出现明暗相间的条状区域，且随着 pH 值的降低，明暗相间的区域增大；当 pH 值低于 2.9 时，近阳极区有发暗发黑现象，尤其是在 2.7 以下，发暗现象较严重；当 pH 值高于 4.0 时，近阳极区出现黄色固体附着物，镀层近端区有轻微烧焦，镀液颜色开始变黄。

表 1 不同 pH 值条件下的镀锡层情况

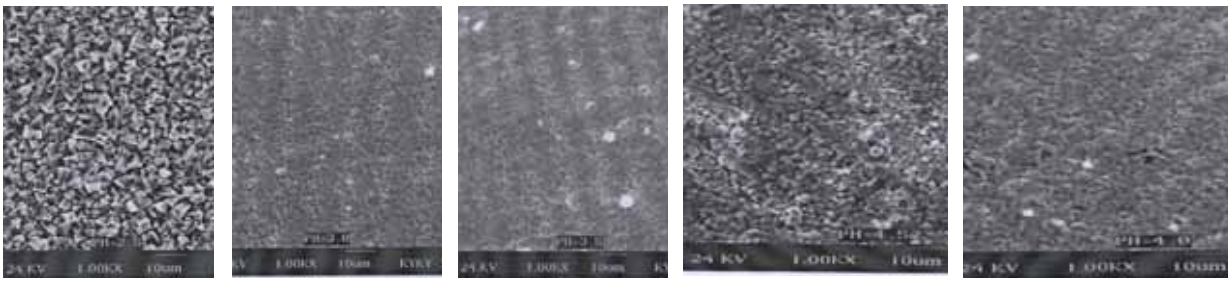
Table1 Plating situation at different pH value

pH 值	电流/A	电压/V	沉积速度/(um/Ah)	电流效率/%	电镀镀层外观情况
2.5	0.4	1.80	60.85	88.38	近阳极区有烧焦发黑现象，且有较多竖条纹和明暗相间的条纹，镀层粗糙
3.0	0.4	2.00	39.65	57.61	近阳极区没有烧焦发黑现象，竖条纹也有所减少
3.5	0.4	2.12	36.47	53.00	整块阴极镀锡层外观好，竖条纹少，结晶细致
4.0	0.4	2.09	35.27	51.24	镀锡层外观一般，近阳极区有轻微烧焦，并伴有少许黄色固体物质产生
4.5	0.4	2.21	37.50	54.49	镀锡层外观较差，近阳极区有轻微烧焦，并伴有较多黄色固体物质产生

无论在 pH 值较低时，还是在 pH 值较高时，镀层均疏松，结合力不强。

2.1.2 不同 pH 值时的镀层结构变化

从镀层的扫描电镜图片（图 1）可以看出，当 pH 值为 2.5 时,结晶颗粒粗大，棱角分明，呈不规则状，晶粒之间空隙大，镀层疏松，结合力不强；当 pH 值升到 3.0、3.5 时，结晶颗粒明显变小，结晶细致，结合紧密，没有明显的空隙存在，结合力



(a) pH=2.5　(b) pH=3.0　(c) pH=3.5　(d) pH=4.0　(e) pH=4.5

图 1　不同 pH 值时的镀层表面结晶状况　×1000

Fig.1　Surface crystalline at different pH value

强；当 pH 值升到 4.0、4.5 时，结晶颗粒又有所变大，晶粒间有明显的空隙存在，甚至出现针孔、露铜现象，结晶也不细致，结合力不强，尤其是在 pH 值为 4.5 时，结晶颜色不一，黑白相间，大小不均匀。

pH值对镀液的稳定性也有较大的影响，pH值较高时，镀液不稳定，Sn^{2+}的氧化速度逐渐变大，Sn^{4+}的浓度升高，镀层就较疏松，结合力不强，可耐焊性能不好；pH值较低时，酸性较强，对片式电子元器件的磁体有较强的腐蚀作用，影响元器件性能质量。

综上所述，甲基磺酸镀锡体系在 MLCC 电镀中的 pH 值应选择在 3.0~4.0 之间，最佳 pH 值为 3.5±0.2。5 年来，作者将甲基磺酸镀锡体系应用在 MLCC 的电镀过程中也证明了这一点。

2.2　温度对镀锡层性能及电镀液的影响

其它条件相同，取温度点为 15 ℃、20 ℃、25 ℃、30 ℃，以 0.4 A 的电流在赫尔槽中电镀处理 5min，观察其电镀外观情况，并取阴极铜片近阳极区中间部位拍摄扫描电镜图片。

表 2　不同温度条件下的镀锡情况

Table 2　Situation of electroplating at different temperature

温度/℃	电流/A	电压/V	沉积速度/(um/Ah)	电流效率/%	外观
15	0.4	2.54	26.97	39.18	近阳极区附近有轻微烧焦现象，镀层较疏松，竖条纹也较多，远端较暗
20	0.4	2.15	30.27	45.00	近阳极区附近没有烧焦现象，结晶较细致，竖条纹也较少
25	0.4	2.02	35.50	52.73	近阳极区和没有发暗现象，竖条纹较少
30	0.4	1.88	42.67	60.59	近阳极区发暗，镀层较疏松，远端区发亮，竖条纹较多

2.2.1　温度对电镀镀层外观的影响

随着温度的升高，电流效率和沉积速度均会逐渐增大，在 20 ℃以下和 25 ℃以上时，镀层表面竖条纹均较多，镀锡层也较疏松，甚至有烧焦、发暗、发黑现象。温度在 20~25 ℃之间时，镀锡层外观较好。

2.2.2　温度对镀层结构的影响

从不同温度的镀层表面的扫描电镜(SEM,1000×)图片（图 2）可以看出，在 15 ℃时，锡镀层表面结晶的晶粒较粗大，且呈方形排列，镀层晶粒间的空隙较大，结合不紧密；在 20 ℃、25 ℃时，晶粒变的较细密，晶粒之间的空隙也较小，结晶比较致密；当温度达到 30 ℃时，镀层表面出现较多针孔，结晶不均匀。因此，电镀锡的温度在 20℃~25 ℃时，结晶状况较好。

而且，当温度较高时，镀液中Sn^{2+}容易氧化，Sn^{4+}的浓度升高，使镀液变的不稳定，镀层疏松，结合力差，可耐焊性能下降；当温度较低时，电流效率和沉积速度降低，冷却降温浪费能源，增加成本。

综合上述分析可知，甲基磺酸镀锡体系在 MLCC 电镀中的适用温度为 20~25 ℃，最佳为(23

±2) ℃。

2.3 电流密度对镀层结构的影响

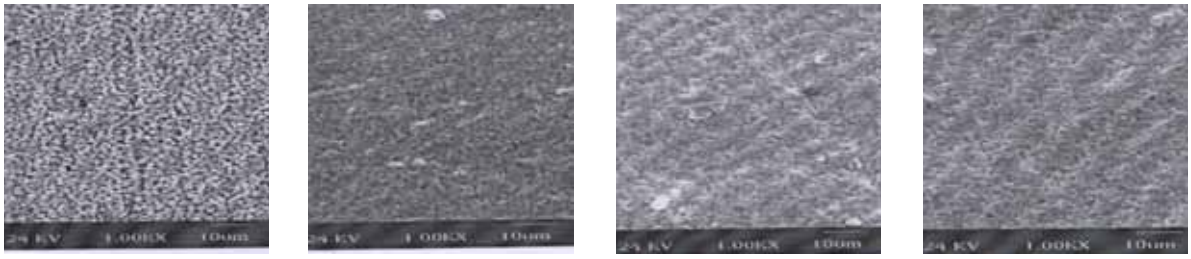
在 24 ℃、pH 值为 3.5 的条件下，用 0.4 A 的电流镀一赫尔槽试验铜片，然后取不同的位置做镀层表面的扫描电镜图片，从近阳极区向远处伸延，其电流密度逐渐减小。这样可以比较不同电流密度下的镀层表面结晶状况。

比较上述不同电流密度下的表面结晶的扫描电镜(SEM)图片（图 3）可以发现，电流密度在 0.04~1.40 A/dm^{2}之间时，镀层表面的结晶状况没有非常明显的差异，说明本镀液体系可适用较宽的电流密度范围。当电流密度大时，在铜片近阳极区，大电流密度区域，其镀层较厚，但析氢现象严重，金属沉积速度较快，此时电沉积过程受浓差极化控制[10]。

表 3 阴极不同位置的电流密度

Table 3 Current density of cathode at different position

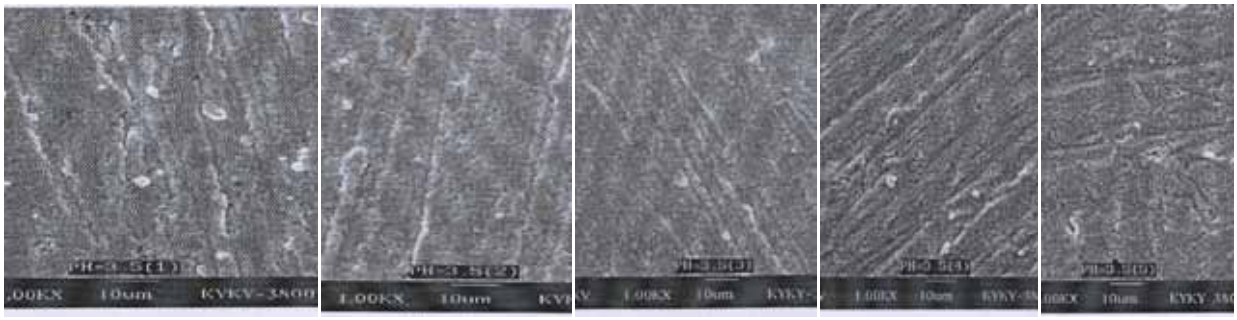
编号	1	2	3	4	5
至阳极距离/cm	2	4	6	8	10
电流密度/(A/dm^2)	1.40	0.76	0.41	0.15	0.04



(a) 温度为 15℃ (b) 温度为 20℃ (c) 温度为 25℃ (d) 温度为 30℃

图 2 不同温度下的镀层表面结晶状况 ×1000

Fig.2 Surface crystalline of coating at different temperature



(a)至近端距离为 2cm (b)至近端距离为 4cm (c)至近端距离为 6cm (d)至近端距离为 8cm (e)至近端距离为 10cm

图 3 不同电流密度时的镀层表面结晶状况 ×1000

Fig.3 Surface crystalline at different current density

2.4 杂质金属离子对镀层性能的影响

在实际的电镀锡过程中，常常会将Cu^{2+}、Ni^{2+}等杂质金属离子带入镀锡液中，对锡镀层的性能会有较大的影响。为此，作者有意在锡镀液中掺杂这些离子进行了研究。

2.4.1 杂质金属离子对电镀效果的影响

在镀锡液中分别掺杂Cu^{2+}、Ni^{2+}等杂质金属离子，利用赫尔槽实验观察杂质金属离子对镀锡效果的影响情况。从表 4 可以看出，随着Cu^{2+}掺杂浓度的提高，电流效率和沉积速度均有下降的趋势，而镀层晶粒有所细化；随着Ni^{2+}掺杂浓度的提高，电流效率和沉积速度没有明显的变化。另外，随着Cu^{2+}、Ni^{2+}浓度的提高，镀液颜色变深。

2.4.2 杂质金属离子对镀层结构性能影响

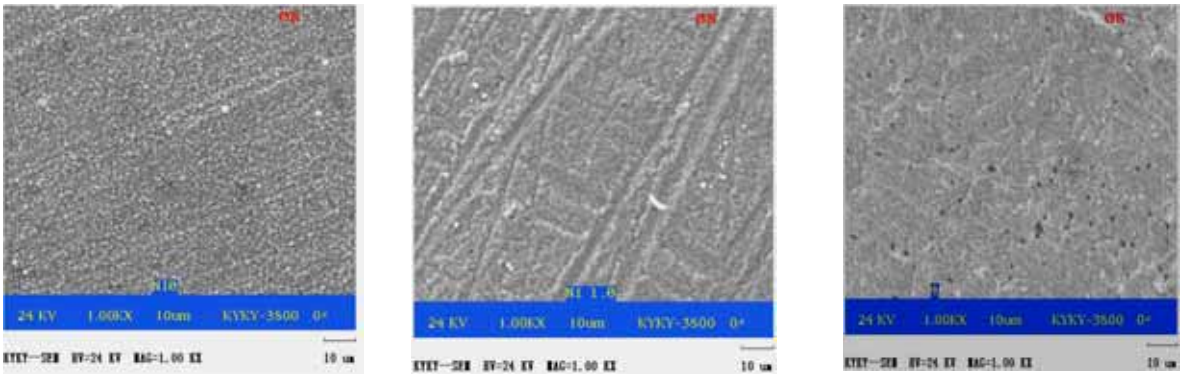
从图 4 可以看出，当镀锡液中添加Cu^{2+}、Ni^{2+}等杂质金属离子时，镀层结构、晶粒大小均会有一些

变化。当掺杂镍离子时，镀层晶粒变小，表面形状由原来明显的颗粒状变为结合更紧密的片状，且有沟壑状条纹出现；当掺杂铜离子时，镀层晶粒也有所变小，局部结合更紧密，但出现较多的针孔，使镀层结晶不良。

表 4　杂质金属离子对镀锡效果的影响

Table 4　Effect of impure metal ion on result of tin plating

比较参数	没有掺杂	Cu^{2+}浓度/(g/l)			Ni^{2+}浓度/(g/l)		
		0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
电流/A	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
电压/V	2.09	2.14	2.12	2.08	1.83	1.75	1.68
电流效率/%	62.21	56.66	49.48	46.63	61.27	62.36	62.90
沉积速度/(μm/Ah)	39.2445	35.739	31.2075	29.412	38.646	39.33	39.672



(a) 没有掺杂的锡镀层　　(b) 掺杂镍离子　　(c) 掺杂铜离子

图 4　杂质金属离子对锡镀层表面结晶的影响 ×1000

Fig.4　Effect of impure metal ions on surface crystalline of tin coating

3　结　论

(1) pH 值对镀层的结构及性能影响较大，适宜的 pH 值范围为 3.0~4.0，最佳为 3.5±0.2。

(2) 温度对电镀效果有一定的影响，适用的温度为 20~25 ℃，最佳为(23±2) ℃。

(3) 甲基磺酸镀锡镀液体系适用的电流密度范围比较宽。

(4) 镀液中掺有镍、铜等杂离子时，对镀层性能产生负面影响。因此，在电镀过程中尽量避免杂质离子进入镀槽。为了消除杂质离子的影响，可以定期对镀槽进行低电压电解操作。

参考文献

[1]　曾华梁, 等. 电镀工艺手册 [M]. 北京：机械工业出版社, 1997.6.

[2]　李立清. 甲基磺酸盐电镀锡铅合金工艺 [J]. 电镀与环保, 2005(2):19-20.

[3]　Gernon M D,Min Wu,Buszta T et al.Environmental benefits of meth-anesulfonic acid:Comparative properties and advantages [J]. Green Chem., 1999(6):127-140.

[4]　李基森, 龚秀英，何子鉴. 电刷镀溶液 [M]. 上海：上海科学技术文献出版社, 1989.

[5]　李基森, 龚秀英, 黄国华. 甲基磺酸合成方法的研究 [J]. 化学世界,　2001(5): 250-251.

[6]　李基森, 陈锦清. 甲基磺酸盐体系电镀液的研究 [J]. 中国表面工程, 2000,13(3):1-3.

[7]　梁力平, 李基森, 陈锦清, 等. 片式元件三层镀技术及镀液材料的研究 [C]. 全国电子电镀年会论文集,

2002:92-95.

[8] 李基森.我国片式电子元器件的电镀工艺与材料发展 [J]. 中国表面工程, 2004,17(6):47.

[9] 张尹, 李基森, 齐坤, 等. 片式电子元器件中无铅可焊镀层的研究 [J]. 中国表面工程, 200518(2):1-4.

[10] 屠振密. 电镀合金原理与工艺 [M]. 北京: 国防工业出版社.

作者地址: 广东省肇庆市风华路 18 号 526020
广东风华高新科技股份有限公司研究院
Tel: (0758)2865428/13322965158
E-mail: home7610@sina.com

****

・学术动态・之一

“十五”装备维修预研 8 项目通过专家验收

装甲兵工程学院承担的“十五”装备维修预先研究 8 个项目，近期在总装预研管理中心组织下通过专家验收。这 8 个项目在装备应急抢修、装备故障诊断、装备维修新技术、装备再制造等领域都有创新和突破，深化了应用基础理论，研制了维修新技术、新材料、新设备，为新装备的维修、检测提供了技术支持。

(邱骥)

・学术动态・之二

“老旧机床数控化信息化再制造技术研究”课题通过专家鉴定

近日，由全军装备维修表面工程研究中心承担的“老旧机床数控化信息化再制造技术研究”课题通过专家鉴定。该课题将纳米复合电刷镀、微脉冲修补、纳米润滑减摩等表面工程技术与机床修理技术、计算机数控技术进行综合集成创新，突破了传统的机床修理、数控改造等模式，首创了独具特色的老旧机床数控化再制造技术，恢复并提升了机床的机械精度、运动精度、控制精度，从而提升了机床的加工精度和加工能力，实现了老旧机床的升级换代。

该课题在老旧机床数控化的基础上构建了基于网络远程支持的数控加工信息平台，开发了零件数控加工数据库、零件加工数控程序自动生成、加工过程仿真、虚拟加工培训、数控加工可视化管理以及远程技术支持等软件，功能齐全、操作方便、针对性强，可与维修保障单位的其它信息系统融合，实现了装备维修加工指挥管理和技术支持信息的共享，在老旧机床数控化再制造的基础上实现了以远程化、可视化、智能化为主要特征的信息化提升。

该课题成系统、成建制地在全军 XX 多个修理单位进行了老旧机床数控化再制造，提升了零件加工质量和效率，节约了数控机床购置费，减少了原材料消耗，符合国家建设节约型社会的方针。

（时小军）

・学术动态・之三

第六届全国表面工程学术会议 2006 年将在兰州召开

第六届全国表面工程学术会议暨首届青年表面工程学术论坛将于 2006 年 8 月 11 日～15 日在兰州召开。会议主题：节约型社会和循环经济中的表面工程。会议由中国机械工程学会表面工程分会主办，中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室承办，全国表面工程领域著名专家徐滨士院士和薛群基院士为会议主席。会议将展示全国表面工程领域的最新研究成果，并为相关领域学术交流提供重要的平台。会议征文通知如下：

1. 征文范围：表面工程对循环经济贡献研究、表面工程基础理论、表面工程新技术和新方法、涂层技术、电化学表面工程、物理气相沉积和化学气相沉积、三束表面改性、化学热处理、各种热喷涂技术、分子薄膜技术与微纳米制造、纳米表面工程、表面自修复技术、摩擦磨损和腐蚀防护、表面工程的典型工程应用、表面工程技术装备和检测技术等。

2. 论文格式：论文采用 word 2000 以上版本格式，A4 纸张，页边距上下左右各 2.6 厘米。论文标题采用三号黑体字，作者和所在单位用小四号宋体字，摘要用五号仿宋体字，正文用五号宋体字，分章节标题用小四号宋体挂黑，标题、摘要、正文及章节之间加一空行，行间距统一设置为 1.25，图表插入到论文的适当位置。论文的篇幅请限制在 4 页以内。请一律采用电子投稿，论文全文截稿日期为 2006 年 3 月 20 日。

3. 产品展示：会议期间，将同时举行表面工程产品和设备专场展示和产品推介专题报告，为企业产品推广搭建交流平台，此外会议论文集将安排少量插页广告，具体事宜请与会议组委会联系。

4. 联系方式：网址：http://www.bmgc.licp.ac.cn
邮箱：lihx@lzb.ac.cn
电话：(0931)4968018、8277088(传真)

（陈建敏）